Beiträge zur Kenntniss einiger Nonylsäuren.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

eingereicht

von

Fr. Bergmann

aus Hannover.

Halle a. S.,
Plötz'sche Buchdruckerei (R. Nietschmann)
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0154

Seinen hochverehrten Gönnern

Herrn Oberamtmann M. Rabbethge
auf Kl. Wanzleben

und

Herrn Commerzienrath C. Rabbethge
zu Einbeck

dankbarst gewidmet

vom **Verfasser.**

Die als Pelargonsäuren, Nonylsäuren, Octylcarbonsäuren, auch Heptylessigsäuren bezeichneten, in ihrer Zusammensetzung der empirischen Formel

$$C_9\ H_{18}\ O_2$$

entsprechenden Säuren, lassen nach den darüber in der Literatur befindlichen Daten, trotz verschiedenen Ursprungs, eine gewisse Aehnlichkeit unter einander nicht verkennen. Die übereinstimmenden Merkmale, welche diese Säuren nach den betreffenden Angaben zeigen, sind jedoch keineswegs derartige, dass auf Grund derselben ein Schluss auf die Identität gedachter Verbindungen gerechtfertigt erscheint.

Zwar ist bei einzelnen Nonylsäuren (welchen Namen wir der Einfachheit wegen annehmen wollen) durch ihre Bildungsweise und Wahrscheinlichkeit der Beweis erbracht, dass sie als normale aufzufassen sind, d. h. der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$

entsprechen; bei der Mehrzahl derselben ist indessen in dieser Hinsicht keinerlei Anhaltspunkt vorhanden.

Es durfte daher lohnend erscheinen, diese Verbindungen einer näheren Betrachtung zu unterwerfen; doch ehe ich die Ergebnisse meiner auf diesem Gebiet ausgeführten Unter-

suchungen mittheile, sei es mir gestattet kurz anzuführen, was die Literatur über diesen Gegenstand darbietet.

Redtenbacher[1]) stellte durch Oxydation der Oelsäure mit rauchender Salpetersäure, Repräsentanten der Fettsäurereihe dar, welche von der Essigsäure aufwärts bis zur Caprinsäure reichen. Die Trennung der einzelnen Säuren geschah durch fractionirte Crystallisation ihrer Baryumsalze. Es war zwischen der Caprylsäure (C_{16} H_{16} O_4 nach der von Redtenbacher gebrauchten Formel) und der Caprinsäure (C_{20} H_{20} O_4), keine Säure mit 18 Kohlenstoffatomen bekannt, wenigstens war solche synthetisch, wie später erhellen wird, noch nicht dargestellt worden.

Redtenbacher fiel es auf, dass nach Abscheidung der Caprylsäure als Barytsalz sich nicht die Crystalle der entsprechenden caprinsauren Verbindung in der Mutterlauge zeigten, sondern dafür perlmutterglänzende cholesterinartige Blätter eines Baryumsalzes zur Ausscheidung gelangten, welche in Alkohol und Wasser schwer löslich waren, und deren Analyse Zahlen ergab, welche auf ein Salz der Formel C_{18} H_{17} O_3 BaO schliessen liessen.

Autor stellte auch ein Silbersalz der Säure dar, welches indessen nicht rein gewesen zu sein scheint, und als ein weisser käsiger Niederschlag beschrieben wird.

Näheres über die Natur der Säure selbst, namentlich, ob solche eine normale sei oder nicht, vermissen wir in Redtenbacher's Arbeit. Diese Verbindung mit 18 Kohlenstoffatomen erhielt den Namen Pelargonsäure, da vorher Pless[2]) durch Destillation der Blätter vom „Pelargoneum roseum“ eine Säure gewonnen hatte, welcher die Zusammensetzung

$$C_{18}\ H_{18}\ O_4$$

gleichfalls zukam.

Pless stellte nur ein Silbersalz dieser „Pelargonsäure“ dar.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 59. 54.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 59. 41.

Ueber die Natur, Constitution und sonstige Merkmale der Verbindung ist auch hier wenig gegeben. Die freie Säure soll einen Siedepunkt von 260° Celsius haben, beim Abkühlen erstarren und bei + 10° Celsius wieder schmelzen.

Gehrhardt[1]) liess auf Methyl-Nonyl-Keton, den Bestandtheil des Rautenöls, Salpetersäure einwirken und erhielt dabei eine Nonylsäure, deren Natur und Eigenschaften als solche nicht eingehender bestimmt wurden; es findet sich in der betreffenden Publication die Angabe, dass selbige in der Winterkälte starr werde, bei + 10° Celsius schmelze und einen an Buttersäure erinnernden Geruch habe.

Von dieser Säure wird erstens eine Baryumverbindung beschrieben, welche sich in weissen Blättchen abschied, ferner ein Silbersalz und endlich eine Kupferverbindung, welche 2 Mol. Crystallwasser enthalten soll.

Franchimont-Zinke[2]) liefern über eine aus dem Octylalkohol des Heracleum-Oels dargestellte Nonylsäure folgende Daten:

Der durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor in Octyljodür verwandelte Octylalkohol wurde durch Kochen mit Cy K. in Octylcyanid übergeführt und Letzteres durch alkoholische Kalilauge in der Hitze zersetzt. Die so erhaltene Nonylsäure wird als eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige, fast farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch beschrieben; unter 758,8 mm Barometerstand (Thermometer ganz in Dampf), bei 253/4° Cels. siedend, und von 0,9065 spec. Gewicht bei 19½° Cels.

In Wasser war die Säure sehr wenig löslich; bei + 11½° Cels. erstarrend, schmolz dieselbe wiederum bei + 12—12½° Cels. Die Elementaranalyse der Verbindung ergab Resultate, welche der Formel

$$C_9 H_{18} O_2$$

entsprachen.

Ueber die Constitution dieser Säure geben genannte Autoren indessen nicht bestimmte Auskunft; dieselben

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 65. 245.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 164. 333.

nehmen jedoch in Anschluss an die von Schorlemer[1]) ausgesprochene Ansicht als sehr wahrscheinlich an, dass solche eine normale sei, da der hohe Siedepunkt des Octylalkohols auf eine fortlaufende Kette der Kohlenstoffatome hinweise. An Salzen der Säure wurden dargestellt Kalium, Natrium und Ammoniak-Verbindungen. Dann ein Baryum- und ein Kupfersalz. Ferner ein Calcium, Silber- und Bleisalz, welche weniger Interesse bieten. Auch Cadmium sowie Zinkverbindungen werden angeführt.

Franchimont und Zinke beschreiben endlich einen Nonylsäure-Methyl und Aethyläther. Beide farblose, leicht bewegliche liquida. Ersteres bei 213/4 °, Letzteres bei 227/28 ° Cels. siedend.

Limpach[2]) liess auf Stearolsäure, welche aus Oelsäuredibromid mittelst alkoholischen Kalis durch Erhitzen gewonnen war, rauchende Salpetersäure einwirken und erhielt als Produkte Azelainsäure, Stearoxylsäure, Nitropelargonsäure und Pelargonsäure.

Ueber Natur und Eigenschaften letzterer Säure finden wir nur die Angabe, dass selbige einen Schmelzpunkt von + 12 ° Cels. habe.

Das dargestellte Baryumsalz bildete weisse Blättchen; der Aethyl-Aether siedete bei 212—218 ° Cels., was wenig mit den Angaben über den Aethyläther der Nonylsäure Franchimont und Zinkes harmonirt und die Annahme einer Verschiedenheit in der Natur dieser beiden Körper berechtigen würde.

Jourdan[3]) erhielt aus Oenanthol durch Reduction den normalen Heptylalkohol; derselbe wurde nach Ueberführung in das Jodür in Heptylacetessigäther verwandelt und daraus durch Spaltung mittels Kalihydrat, Essigsäure und Heptylessigsäure,

$$\left\{ \begin{array}{l} C_7\ H_{15} \\ C_2\ H_3\ O_2, \end{array} \right.$$

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 161. 281.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 190. 294.
[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 200. 107.

gebildet. Letztere siedete bei 252 ° Cels. (748 mm Barometerhöhe). Ihr spec. Gewicht war 0,9068 bei 17 ° Cels., und der Schmelzpunkt lag bei + 12 ° Cels.

Die Analyse dieser Säure ergab Resultate, welche die empirische Formel

$$C_9 H_{18} O_2$$

rechtfertigten.

Beschrieben wird ferner ein Baryumsalz, ein Kupfersalz, bei 256 ° Cels. und ein Zinksalz bei 131/32 ° Cels. schmelzend.

Genannter Autor betrachtete diese Säure hinsichtlich ihrer Natur und Constitution als eine normale, welche Annahme der ganzen Bildungsweise nach eine vollständig gerechtfertigte erscheint, indem die Zugehörigkeit des als Ausgangsprodukt benutzten Hexylcarbonaldehyds, zu den normal Hexylcarbonsäuren, als erwiesen angenommen werden darf.

Gieseke[1]) stellte durch Oxydation des im Rautenöl enthaltenen Methyl-Nonylketon, eine bei 248/50 ° siedende Pelargonsäure dar, welche bei 0 ° Cels. erstarrte und bei + 7 ° Cels. schmolz. Genannter erwähnt Baryum, Kupfer und Silbersalze dieser Säure.

Ueber die Constitution und die sonstigen Eigenschaften der freien Säure, erfahren wir indessen aus genannter Arbeit nichts weiter.

Fassen wir nun das im Vorstehenden Gesagte zusammen, so wird uns folgende Tabelle am einfachsten und übersichtlichsten zeigen, wie weit man in der Kenntniss der überhaupt als Nonylsäuren angesprochenen Körper gelangt war, und welche Uebereinstimmungen, bezüglich welche Verschiedenheiten sich in den Beobachtungen der einzelnen Autoren vorfanden.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie. 13. Jahrgang. 430.

Autoren.	Siedepunkt der Säure.	sp. Gewicht der Säure.	Erstarrungs- und Schmelzpunkt.	Salze. Schmelzpunkt.	Salze. Eigenschaften.	Aether. Methyl. spec. Gewicht	Aether. Methyl. Siedepunkt	Aether. Aethyl. spec. Gewicht	Aether. Aethyl. Siedepunkt	Abstammung der Säure.	Angaben über Constitution.
Redtenbacher	fehlt.	fehlt.	fehlt.	Ba. fehlt. Ag. fehlt.	Weisse Blättchen. Volumnöses Dépot	fehlt.		fehlt.		Aus Oelsäure dargestellt durch Nitriren	fehlen.
Pless	+ 260°	fehlt.	b. Abkühlen erstarrend, b. + 10° flüss.	Ag. fehlt.	Volumn. Dépot.	fehlt.		fehlt.		Aus Pelargoneum Roseum	fehlen.
Gehrhardt	fehlt.	fehlt.	b. Abkühlen starr, b. + 10° flüss.	Ba. fehlt. Cu. „ Ag. „	Weisse Blättchen. Blau grün Dépot. Volumn. Dépot.	fehlt.		fehlt.		Aus Methyl-Nonyl-Keton	fehlen.
Franchimont und Zinke	+ 253/54°	0,9065 bei + 17½ Grad	bei + 11½° erstarrend, bei + 12—12½° schmelzend.	K. fehlt. Na. „ Ca. „ NH_3 „ Pb. „ Ag. „ Cu. + 260° Zn. + 131/32 Cd. + 96° Ba. fehlt.	Nicht näher beschrieben. Volumn. Dépot. Grün blaues Dépot. Weisse Blättchen. „ „ „ „	0,8765 bei + 17½ Grad	+ 213/14	0,8655 bei + 17½ Grad	+ 227/28	Aus Normal-Octyl-Alkohol	Wird als normal betrachtet doch ohne Beweisführung.
Limbach	fehlt.	fehlt.	Schmelzp. + 12°	Ba. fehlt.	Weisse Blättchen.	fehlt.			+ 212/18	Aus Stearolsäure	fehlen.
Jourdan	+ 252°	0,9068 bei + 17°	Schmelzp. + 12°	Ba. fehlt. Zn. + 131/32 Cu. + 256°	Weisse Blättchen. „ „ Grün blau Dépot.	fehlt.		fehlt.		Aus Heptyl-Alkohol	als normal betrachtet
Gieseke	+ 248/50°	fehlt.	bei 0° erstarrend, bei + 7° schmelzend.	Ba. fehlt. Ca. fehlt. Cu. + 258° Ag. fehlt.	Weisse Blätter. „ „ Grün blau Dépot. Volumn. Dépot.	fehlt.		fehlt.		Aus Methyl-Nonyl-Keton	fehlen.

In Rücksicht auf die Lückenhaftigkeit in der Kenntniss dieser Körper und in Erwägung der mannigfachen Abweichungen vorliegender Angaben unter einander, schien es von Interesse zu sein, die Nonylsäuren verschiedenen Ursprungs zu vergleichen und aus den dabei erzielten Resultaten dann einen begründeten Schluss auf ihre Identität oder Isomerie zu ziehen.

Ich nehme in den Kreis meiner Versuche die Nonylsäure

1) aus Normal-Octylalkohol dargestellt,
2) aus Oelsäure durch Oxydation erhalten,
3) aus Methyl-Nonylketon durch Oxydation gewonnen,
4) aus dem Destillat der Blätter von Pelargoneum Roseum isolirt,

welche nach dem Vorstehenden schon zu Untersuchungen Anlass gegeben hatten, und habe ferner noch

5) eine aus den Rübenmelasse-Fuselölen gewonnene Nonylsäure, und
6) eine aus Undecilensäure dargestellte Nonylsäure näher studirt.

I.

Darstellung der Nonylsäure aus Octylalkohol.

Die Ueberführung des Octylalkohols in Nonylsäure geschah im Wesentlichen nach den Angaben von Franchimont und Zinke[1]) in der Weise, dass derselbe zunächst in Octyljodid dieses in Octylcyanid, und letzteres endlich in Nonylsäure verwandelt wurde. Es fand dazu ein aus Heracleum-Oel gewonnener Normal-Octylalkohol Verwendung, welcher bei + 190/192 ° Cels. constant siedete und dessen Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

Angewandt: 0,235 gr Substanz.

Gefunden:		Berechnet für $C_8 H_{17} OH$.
0,635 gr CO_2	= 73,70 % C.	73,85 % C.
0,2961 „ H_2O	= 14,00 % H.	13,85 % H.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 164. 334.

Nach Angabe von Möslinger[1]) soll die von mir benutzte, in folgendem näher zu beschreibende Darstellungsmethode des Jodürs dieses Alkohols, quantitativ schlechte Resultate liefern, mich hat selbige indessen, unter Anwendung einiger Cautelen, sehr befriedigt.

5 Theile Octylalkohol wurden in einem Glaskolben mit 1 Theil rothem Phosphor innig durch Schütteln gemischt und ganz allmälig unter Abkühlung 10 Theile Jod in kleinen Mengen eingetragen. Diese Mischung blieb alsdann unter häufiger Erneuerung des Kühlwassers an einem kühlen Ort 4—5 Tage stehen. Nach dieser Zeit hatte sich über dem wenigen unzersetzt gebliebenen Phosphor eine Schicht fast farblosen Jodürs gebildet, welche ohne weiteres abgegossen werden konnte. Eine noch mit Phosphor gemischt zurückbleibende geringe Menge Jodürs wurde mit Wasser zu verschiedenen Malen gewaschen und im Scheidetrichter allmälig gänzlich von dem Phosphor befreit. Nachdem das so erhaltene Jodür mit Cl_2 Ca entwässert worden, zeigte sich bei der Destillation fast für die ganze Menge desselben ein constanter Siedepunkt von + 220 ° Cels., welches sich mit früheren Angaben[2]) vollständig im Einklang befindet. Gegen Ende dieser Operation bildeten sich violette Dämpfe in der Retorte, und erschien das sonst farblose Product dadurch etwas gefärbt.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

Angewandt: 0,2361 gr Substanz.

Gefunden: Berechnet für $C_8 H_{17} J$.

0,2306 J Ag = 0,1247 J = 52,81 % J = 52,91 % J,

welche als der Formel entsprechend angesehen werden können. Die Ausbeute bei dieser Darstellungsmethode des Jodürs belief sich auf 81,5 % der theoretischen.

Man muss jedoch beachten, nicht mehr als 8—10 gr des Octylalkohols auf einmal der Wirkung des Jods auszusetzen, und ferner darf letzteres nur sehr langsam zugefügt

---

[1]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft. 9. 1000.

[2]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft. 9. 1000.

werden, da sich andernfalls eine heftige Entwicklung von JH einstellt, welche den Ertrag an Jodür schmälert.

Zur Ueberführung in das Cyanid wurde dieses Octyljodür mit dem zweifachen Volum absoluten Alkohols zusammengebracht, der Lösung sehr fein zerriebenes C N K. im Ueberschuss zugesetzt, und diese Mischung alsdann drei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Man thut gut, während des Kochens nach und nach der Flüssigkeit soviel C N K in kleinen Portionen hinzuzufügen, dass die Menge desselben ca. das doppelte der theoretisch nöthigen Quantität beträgt. Die Ausbeute an Cyanid, welche nach den von mir gemachten Erfahrungen, bei einem nur geringen Ueberschuss von C N K. eine wenig befriedigende war, hob sich dadurch um circa 20 %.

Nach Beendigung des Kochens wurde der Inhalt des Kolbens vom Alkohol durch Destillation befreit. Das zurückbleibende Gemenge von Octylcyanid und überschüssig zugesetzten C N K. wurde mittels Aether ausgezogen und durch Verdunsten des letzteren das Cyanid isolirt.

Zwecks Ueberführung desselben in die Nonylsäure setzte ich alkoholische Kalilauge hinzu und kochte so lange am Rückflusskühler, bis auf erneuten Zusatz geringer Mengen Kalilauge kein Ammoniak-Geruch mehr bemerklich war, auch empfindliches rothes Lackmuspapier, in den Dampf gehalten, nicht mehr blau wurde.

Auf diese Weise überzeugt, dass die Umsetzung des Cyanids in die Säure vollzogen war, dampfte ich die Flüssigkeit zur Trockne ein und versetzte das zurückbleibende Kalisalz mit Schwefelsäure (1 : 3 mit Wasser gemischt) im Ueberschusse. Es schied sich dabei eine ölige, ziemlich dunkel gefärbte Schicht nach oben ab, welche aufgenommen, häufig im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und über geglühtes $Na_2\ SO_4$ zum Trocknen gestellt wurde. Dem Glaubersalz gab ich den Vorzug, weil bei Anwendung von $Cl_2\ Ca$, das in letzterem meistens enthaltene basische Salz, die Säure sofort zum Eingehen einer crystallinischen Verbindung veranlasste. Nach längerem Stehen über $Na_2\ SO_4$ wurde diese Säure abdestillirt.

Ungefähr $^9/_{10}$ des ganzen Quantums gingen bei + 253—255 ° Celsius (corrigirt Thermometer ganz in Dampf) und 760,5 mm Barometerstand, über. Nur geringe Mengen wurden, nach wiederholtem Fraktioniren, unter- und oberhalb dieser Temperaturgrade abgesondert. Dieser Siedepunkt harmonirt mit dem von Franchimont und Zinke angegebenen sehr gut, dieselben fanden wie früher bemerkt

+ 253/254 Cels. bei 758,8 mm Barometerstand, Thermometer ganz in Dampf.

Mein Destillat bestand aus einer ölartigen, schwach riechenden, wasserklaren Flüssigkeit von saurer Reaktion, welche erst bei längerem Stehen einen gelblichen Farbenton annahm. Ihr spec. Gewicht betrug 0,90656 bei + $17^1/_2$ Cels. gegen Wasser gleicher Temperatur gewogen. Franchimont und Zinke hatten

0,9056 bei + $17^1/_2$ ° Cels. gefunden.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

Angewandt: 0,147 gr Substanz.

Gefunden: Berechnet für $C_9 H_{18} O^2$

1) 0,1465 $H_2 O$ = 11,07 % H — 11,39 %,
0,3675 CO_2 = 68,16 „ C — 68,35 „

Angewandt: 0,2515 gr Substanz.

Gefunden:

2) 0,2605 $H_2 O$ = 11,51 % H — „
0,6290 CO_2 = 68,21 „ C — „

Diese ihrer Bildungsweise nach als normale aufzufassende Säure erstarrte bei einer Temperatur + 3—4 ° Cels. und wurde bei + 14 ° Cels. wieder flüssig.

Somit findet sich auch im Schmelzpunkt eine gute Uebereinstimmung mit Franchimont und Zinke, die + 12 bis $12^1/_2$ ° Cels. dafür angeben.

Obgleich ich indessen diese Nonylsäure verschiedentlich in das Baryumsalz derselben verwandelte, dieselbe daraus wiederum abschied, auswusch, trocknete und endlich der fractionirten Destillation nochmals unterwarf, konnte ich dennoch einen mit Franchimont und Zinke harmonirenden Er-

starrungspunkt nicht dafür finden. Ich constatirte vielmehr, dass derselbe constant zwischen + 3 und 4 ° C. stehen blieb.

II.

Darstellung der Nonylsäure aus Oelsäure durch Oxydation mittels HNO_3.

Diese Säure wurde aus der im Mandelöl als Glycerinäther (Triolein) sich findenden Oelsäure dargestellt.

Nachdem das Mandelöl mittels Bleioxyd und Wasser verseift worden, trocknete ich das erhaltene Produkt und zog dasselbe mit Aether aus. Nach Abscheidung des Bleis durch Fällung mittelst Chlorwasserstoffsäure, liess ich den Aether verdunsten und unterwarf die zurückbleibende Oelsäure der Oxydation, indem ich solche in geringen Quantitäten allmälig in rauchende Salpetersäure eintrug, welche sich in einer gut abgekühlten, tubulirten Retorte befand. Die Mengenverhältnisse wurden dabei so gewählt, dass auf 1 Theil Oelsäure $1^1/_2$ Theile HNO_3 kamen. Es trat beim Einführen der Oelsäure sofort eine sehr heftige Reaction und Erwärmung ein. Unter lebhaftem Schäumen stiess die Flüssigkeit grosse Mengen rother Dämpfe aus. Nachdem diese erste Einwirkung vorüber war, erhitzte ich das Gemisch in der Retorte langsam zum Kochen, unter Vorlegen eines Kühlers und goss anfangs die, mit den sich jetzt wiederum reichlich bildenden rothen Dämpfen übergehende, grünliche wässerige Flüssigkeit in die Retorte zurück. Nach 4 Stunden Kochens wurde das in der Retorte befindliche Gemenge unter häufig erneutem Wasserzusatz, mit Wasserdämpfen grösstentheils übergetrieben und erhielt ich in der Vorlage, auf einer untern wässrigen Schicht schwimmend, ein ölartiges, ziemlich stark riechendes liquidum, welches im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und nach seiner Isolirung über Na_2SO_4 getrocknet wurde.

In der Retorte schied sich nach dem Erkalten noch ein gelblich bis braun gefärbter fester Körper aus, der fettig anzufühlen und in heissem Wasser, Aether und Alkohol lös-

lich war. Obgleich dieser Rückstand dem Zweck meiner Arbeit ferner lag, unterzog ich denselben dennoch einer näheren Untersuchung.

Da ich annehmen musste ein Gemisch verschiedener Verbindungen darin vor mir zu haben, kam es besonders darauf an, ein Trennungsmittel derselben von einander zu finden. Es gelang mir nach längeren Versuchen durch Ausziehen mittels etwas erwärmter Essigsäure, von dem Gemenge einen Körper zu trennen, der sich in weissen Crystallnadeln aus dem genannten Lösungsmittel in der Kälte abschied. Diese Crystalle wurden aus der Mutterlauge entfernt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von + 139/41 ° Cels. und war ich somit berechtigt auf Korksäure zu schliessen; diese Annahme fand sich auch bestätigt, da ich bei der Elementar-Analyse für 0,0855 gr angewandter Substanz erhielt:

Gefunden.		Berechnet für $C_8 H_{14} O_4$.
0,0638 $H_2 O$ = 8,29 %	H	8,05 % H
0,1724 CO_2 = 55,00 „	C	55,17 „ C.

Es gelang mir nicht noch weitere Körper aus dem Gemenge zu isoliren.

Nach längerem Trocknen über $Na_2 SO_4$ destillirte ich die wie oben beschrieben durch Einwirkung der $H NO_3$ auf Oelsäure erhaltene ölige Flüssigkeit ab. Obgleich ich nicht auf eine nähere Untersuchung eingehen konnte, zeigte mir doch der stufenweis steigende Siedepunkt, sowie der Umstand, dass ich in der Vorlage der Retorte deutlich wahrnahm, wie sich mehrere Schichten Flüssigkeit scharf begrenzt über einander lagerten, welche jede einem bestimmten Siedepunkt entsprachen, dass ich ein Gemisch verschiedener Säuren vor mir hatte, wie solches ja auch nach den Arbeiten von Redtenbacher anzunehmen war. Namentlich hatte sich Essigsäure in ziemlicher Menge gebildet. Die Ausbeute an Nonylsäure musste unter diesen Umständen eine geringe sein, doch ging immerhin nach wiederholter Rectification, ein gewisses Quan-

tum der Flüssigkeit bei + 254—256 ° Cels. corrigirt über; bei 759,3 mm Barometerstand und Thermometer ganz in Dampf.

Die Ermittlung des spec. Gewichtes dieses Körpers ergab 0,90638 bei + 22½ ° Cels. gegen Wasser gewogen. Eine Zahl, welche der für die Nonylsäure aus Octylalkohol bekannten so nahe steht, dass eine Zusammengehörigkeit beider Verbindungen kaum zu verkennen ist. Die Farbe, Geruch und äusserer Habitus des so gewonnenen Produktes liessen ferner die Aehnlichkeit mit der vorhergehenden Säure sofort auffallen.

Ein weiterer Beweis für die grosse Wahrscheinlichkeit, dass diese Säure der oben unter I beschriebenen gleich constituirt ist, findet sich darin, dass selbige bei + 3½ ° Cels. erstarrt und bei + 13 ° Cels. wieder schmilzt. Ihre Elementaranalyse ergab mir folgende Resultate:

a) Angewandte Substanz 0,272 gr.

Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$.
0,2835 gr H^2O	= 11,58 % H	11,39 % H.
0,6800 „ CO_2	= 68,20 „ C	68,35 „ C.

b) Angewandte Substanz 0,250 gr.

Gefunden.		
0,2550 gr H_2O	= 11,32 % H	„
0,6240 „ CO_2	= 68,08 „ C	„

Somit dürfte hierdurch erwiesen sein, dass mein Material ein denkbar reines war.

Die in der Redtenbacher'schen Arbeit erwähnte Nonylsäure ist bei gleicher Darstellungsweise der meinigen wohl identisch gewesen, doch fehlt, wie bemerkt, bei dem Genannten sowohl, wie in der übrigen Literatur, jede nähere Angabe über Eigenschaften und Charakter derselben, so dass der positive Beweis hierfür nicht erbracht ist.

III.

Darstellung der Nonylsäure aus Methyl-Nonylketon.

Dieselbe geschah in der Weise, dass ich ein im Oel der Gartenraute, (Ruta graveolens) vorkommendes Methyl-

Nonylketon isolirte, und solches dann mit dichromsaurem Kalium und H_2SO_4 oxydirte. —

Als eine Schwierigkeit ist hierbei zu bemerken, dass sich häufig Rautenöl im Handel findet, welches fast gar keine Spur des gesuchten Ketons enthält. Es scheint somit die Bildung gerade dieses Körpers in der Pflanze durch Boden, Temperatur oder noch andere unbekannte Einflüsse bedingt zu sein.

Nachdem es mir gelungen ein Rautenöl zu erhalten, in dem sich das Methyl-Nonyl-Keton in grösserer Menge vorfand, isolirte ich solches in verschiedener Weise. In einem Falle schüttelte ich das Oel mit einer concentrirten Lösung von saurem schweflichs. Natron, worauf sich namentlich in der Kälte eine crystallinische Doppelverbindung ausschied, welche getrocknet wurde. Auf Zusatz von Sodalösung und unter schwachem Erhitzen auf dem Wasserbade, schied sich eine ölige Schicht nach oben ab, welche mittels des Scheidetrichters von dem darunterstehenden getrennt wurde, und den etwas süsslichen, an Apfelsinen erinnernden Geruch des Methyl-Nonyl-Ketons hatte.

In einem andern Falle gelang es mir, aus einem besonders ketonreichem Oele, den gesuchten Körper direct zu isoliren, indem ich das Rautenöl der Destillation unterwarf, und die bei + 220– 230 ° Cels. übergehenden Theile isolirte. Es ist diese Operation eine ziemlich langwierige, da um möglichst alles Keton zu erhalten, die fractionirte Destillation sehr häufig wiederholt werden muss.

Immerhin nimmt solcher Weg noch weniger Zeit als der oben beschriebene in Anspruch. Nachdem die auf diese beiden Methoden gewonnenen Mengen zusammen über Cl_2Ca getrocknet waren, unterwarf ich solche nochmals der Destillation und erhielt nach einigen Fractioniren eine Flüssigkeit, welche zwischen + 224/26 ° Cels. siedete. Dieselbe hatte einen angenehmen Geruch und besass eine blaue Fluorescenz. Für meinen Zweck boten diese Eigenschaften genügende Sicherheit, dass ich Methyl-Nonyl-Keton vor mir habe, und schritt ich zur Oxydation desselben, welche

in folgender Weise vorgenommen wurde. In einem geräumigen Glaskolben erhitzte ich 5 Theile des Ketons mit 10 Theilen dichromsaurem Kali und 15 Theilen conc. $H_2 SO_4$, welche mit 15 Theilen $H_2 O$ vermischt waren, ganz langsam zum gelinden Kochen am Rückflusskühler. Nachdem die Einwirkung 6—7 Stunden gedauert hatte, trieb ich die in dem Kolben enthaltene dunkle Flüssigkeit, auf der man deutlich oben eine Oelschicht bemerken konnte, unter Zusatz von viel Wasser in eine Vorlage über. Vermeidet man dabei ein Uebers pritzen des Kolbeninhaltes, so sammelt sich in der Vorlage eine fast farblose Flüssigkeit an, auf welcher eine sauer reagirende Oelschicht schwimmt.

Nach Beendigung des Uebertreibens versetzte ich diese Flüssigkeit mit $Na_2 CO_3$ im Ueberschuss und dampfte sie zur Trockne ein. Ist die Oxydation des Methyl-Nonyl-Ketons eine vollständige gewesen, so wird beim Zusatz des $Na_2 CO_3$ die oben schwimmende ölige Schicht vollständig verschwinden, indem solche als Natriumsalz der Nonylsäure in Wasser löslich ist; andernfalls bleibt eine Schicht ungelöst, welche den Geruch nach Rautenöl hat und somit nicht oxydirt ist.

Man ist namentlich dann letzterer Gefahr ausgesetzt, wenn zu grosse Mengen (über 5 gr) des Ketons auf ein Mal der Oxydation unterworfen werden. Auch ging mir ein Theil meines Methyl-Nonyl-Ketons dadurch verloren, dass sich bei Anwendung einer grösseren Menge desselben, in der zur Oxydation bestimmten Flasche, eine dicke, zähe, schwarzgrüne Masse bildete, aus der es mir nicht gelingen wollte ein für meinen Zweck brauchbares Material wieder zu isoliren.

Das so dargestellte Natriumsalz zersetzte ich durch Schwefelsäure, wobei sich der charakteristische Geruch der Essigsäure bemerkbar machte, welche bei der Oxydation gleichfalls entstehen musste. Die gebildete Nonylsäure schied sich als eine ölige, nicht unangenehm riechende, aber stark gefärbte Schicht nach oben ab. Dieselbe wurde mittels des Scheidetrichters gesondert, häufig ausgewaschen und endlich über geglühtem $Na_2 SO_4$ getrocknet.

Bei der Destillation erhielt ich durch Fractionirung neben einer sehr geringen Menge noch vorhandener Essigsäure, ein bei + 255 ° Cels. (corrigirt) unter 759,8 mm Barometerhöhe, Thermometer ganz in Dampf, constant siedendes sauer reagirendes Produkt von sehr schwachem Geruch und einer ölartigen Consistenz, dessen Farbe ins Gelbliche spielte und beim Stehen nachdunkelte.

Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit war 0,9063 bei + 21 1/2 ° Cels. gegen Wasser gleicher Temperatur gewogen. Auf + 4 ° Cels. abgekühlt, erstarrte dieselbe zu einer blättrig crystallinischen Masse und schmolz wieder zwischen + 11 bis 12 ° Cels.

Gieseke fand, wie ich weiter oben angeführt habe, den Schmelzpunkt dieser Säure bereits bei + 7 ° Cels. Auch giebt Genannter den Siedepunkt derselben mit + 250 ° Cels., wahrscheinlich indessen nicht corrigirt, an.

Die von mir gemachten Elementaranalysen dieses Körpers ergaben folgende Resultate:

a) Angewandte Substanz 0,310 gr.

Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$.
0,320 gr H_2O	= 11,45 % H	11,39 % H.
0,774 „ CO^2	= 68,10 „ C	68,35 „ C.

b) Angewandte Substanz 0,266 gr.

Gefunden.		
0,2755 gr H_2O	= 11,50 % H	„
0,6650 „ CO_2	= 68,18 „ C	„

Ich durfte somit annehmen, eine reine Verbindung der Formel

$$C_9 H_{18} O_2$$

vor mir zu haben.

Ich schritt nunmehr

IV.

zur Isolirung der in den Blättern von Pelargoneum roseum enthaltenen Nonylsäure.

Es gelang mir durch die Güte des Herrn Professor Dr. E. Schmidt ein Destillat der Blätter dieses Krautes zu

erhalten, in dem sich eine gewisse Menge der Nonylsäure vorfand.

Ich setzte den durch Destillation aus dieser Flüssigkeit isolirten, zwischen + 245/260° Cels. siedenden Antheilen, Barytwasser im Ueberschuss zu und erwärmte gelinde. Es schied sich alsbald ein starker weisser Niederschlag aus, welchen ich nach dem Erkalten und längerem Stehen, durch Filtriren von der Flüssigkeit trennte und mit kaltem Wasser auswusch. Auf Zusatz von Schwefelsäure im Ueberschuss schied sich ein bräunliches, unangenehm riechendes Oel davon ab, welches im Scheidetrichter von der Schwefelsäure gesondert wurde. Häufig mit Wasser gewaschen und möglichst isolirt, liess ich das so gewonnene Produkt längere Zeit über $Na_2 SO_4$ zum Trocknen stehen.

Bei der späteren Destillation desselben erhielt ich neben gewissen, vor- und nachher übergehenden Mengen, ein bei + 253/255 ° Cels. (corrigirt) unter 760,1 mm Barometerhöhe, Thermometer ganz in Dampf, siedendes, klares, öliges, sauer reagirendes liquidum, welches einen schwachen Geruch hatte und sich später etwas gelblich färbte.

Das spec. Gewicht desselben betrug bei + $26^1/_2$ ° Cels. (es wurde diese Bestimmung im Hochsommer gemacht und gestatteten die Umstände nicht die Temperatur zu erniedrigen) 0,90639 gegen Wasser gleicher Temperatur gewogen. Abgekühlt erstarrte diese Säure bei + 3 ° Cels. und wurde bei + 12 ° wieder flüssig.

Die so beobachteten Eigenschaften dieses Körpers deuten mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass selbiger mit den bisher beschriebenen Nonylsäuren identisch sei. Pless hatte ja gleichfalls eine Säure aus dem Pelargoneum roseum isolirt, doch findet sich bei demselben, wie erinnerlich sein dürfte, keinerlei Angaben über deren Eigenschaften und physikalische Beschaffenheiten. Es scheint mir indessen kaum zweifelhaft, dass Pless damals allerdings eine Nonylsäure vor sich hatte, und dass solche bei näherer Untersuchung den von mir bislang beschriebenen an die Seite zu setzen gewesen sein würde.

Die Elementaranalysen dieser Säure ergaben folgende Zahlen:

a) Angewandte Substanz 0,410 gr.

Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$.
0,4290 gr $H_2 O$	= 11,62 % H	11,39 % H.
1,0240 „ CO_2	= 68,12 „ C	68,35 „ C.

b) Angewandte Substanz 0,275 gr.

Gefunden.		
0,2865 gr $H_2 O$	= 11,57 % H	„
0,6885 „ CO_2	= 68,25 „ C	„

V.

Darstellung der Nonylsäure aus dem Fuselöl der Rübenmelasse.

Es wurde hierzu ein wirklich aus reiner Rübenmelasse resultirendes Fuselöl benutzt, von dem mir 25 Liter zur Verfügung standen. Dieses brennend schmeckende, sehr unangenehm riechende liquidum unterzog ich der fractionirten Destillation. Ich sonderte zunächst alle bis + 195 ° Cels. übergehenden Antheile davon ab und behielt das zwischen + 195 bis 220 ° Cels. sich verflüchtigende, wiederum für sich. Der Siedepunkt stieg später von + 220 ° Cels. bis auf + 282 ° Cels. und blieb zuletzt in der Retorte nur wenig einer dicken braunen Masse zurück, die beim Erhitzen unter Abgabe stark stechend riechender Dämpfe verkohlte.

Ich bemerkte, dass bei diesem Verfahren zwischen + 250—260 ° Cels. fast gar nichts überging. Dieser Punkt war für mich von besonderem Interesse, da ich gehofft hatte möglicherweise die freie Nonylsäure in dem Fuselöl anzutreffen. Durch das Nichteintreffen dieser Vermuthung ist ja immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Säure sich dennoch unter Umständen bilden kann, welche vielleicht durch noch unbekannte Gründe bedingt sind. Ich wurde durch eine Arbeit zu dieser Annahme geführt, welche Perrot[1]) veröffentlicht hat; dieser fand in dem Fuselöl der Rübenmelasse ein bei + 255/60 ° Cels. siedendes Produkt,

[1]) Comptes rendus XLV, 309.

welches genannter Autor als Nonylsäure (Pelargonsäure) betrachtete, da die Analyse desselben Zahlen ergab, welche allerdings auf eine Verbindung $C_9 H_{18} O_2$ passend sind. Doch ist auf der andern Seite nicht zu verkennen, dass in der Angabe des spec. Gewichts mit 0,903 bei + 21 ° Cels.; sowie in der des Schmelzpunktes mit + 18 ° Cels., eine Differenz mit den Angaben anderer Autoren und den von mir gefundenen Daten liegt. Immerhin dürften diese Verschiedenheiten noch nicht zu dem Schlusse berechtigen, dass die Bezeichnung Nonylsäure dem von Perrot als solche angesprochenen Körper nicht zukäme, da sich der beobachtete Siedepunkt und die Resultate der Elementaranalyse dem entgegenstellen würden.

Ich schritt nunmehr zur Oxydation des aus den Fuselölen zwischen + 195 und 220 ° Cels. übergegangenen Antheils, welcher, wenn überhaupt ein Alkohol der empirischen Zusammensetzung $C_9 H_{19} OH$ in dem Fuselöl enthalten gewesen, denselben einschliessen musste. Der Siedepunkt des Nonylalkohols ist ja allerdings nicht bestimmt bekannt, und sind nur unvollkommene Untersuchungen darüber angestellt, doch darf man sich wohl auf das Factum basiren, dass in der Reihe der homologen normalen Alkohole die Siedepunkte in ziemlich constanten Zahlen für jede Zunahme an Kohlenstoff steigen.

Da nun der normale Octylalkohol bei + 190—192 ° Cels. siedet und die Steigerung der Siedepunkte in der Alkoholreihe für je ein CH_2 ca. 20 ° Cels. beträgt, so läge der Siedepunkt für einen Nonylalkohol mit Wahrscheinlichkeit bei + 210—215 ° Cels.

Wie weiter unten erhellen wird, hat sich diese Annahme bestätigt gefunden.

Mit 2 Theilen dichromsaurem Kalium und 3 Theilen conc. Schwefelsäure in 3 Theilen Wasser, wurde 1 Theil des zwischen + 195—220 ° Cels. aus den Fuselölen isolirten Antheils gemischt und 7 Stunden lang in sehr gelindem Kochen am Rückflusskühler erhalten. Es stellte sich indessen heraus,

dass diese Einwirkungsdauer zu einer vollständigen Oxydation nicht genügt; ich dehnte dieselbe daher später bis zu 10 Stunden aus und konnte bemerken, dass das Resultat wesentlich besser geworden war.

Nach Beendigung der Oxydation trieb ich die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen über. Es resultirte ein nur wenig gefärbtes, wässriges, sauer reagirendes liquidum, auf dem sich eine Schicht dunklen Oeles befand, welche gleichfalls, wenn auch in bedeutend schwächerem Maasse, eine saure Reaction zeigte. Mit Soda übersättigt, dampfte ich diese ganze Menge zur Trockne ein und zersetzte das gebildete Salz wiederum mit conc. H_2SO_4, welche zuvor mit 3 Theilen Wasser gemischt war.

Es schied sich dabei eine dunkle Flüssigkeit nach oben ab, welche, wiederholt mit Wasser gewaschen, eine merklich hellere Farbe annahm. Mittels des Scheidetrichters isolirt, liess ich dieselbe über geglühtem Na_2SO_4 zum Trocknen stehen. —

Bei der fractionirten Destillation dieser Säure bemerkte ich, dass im Anfang ca. 1—2 gr derselben bei + 233—236° Cels., dem Siedepunkt der Heptylcarbonsäure, übergingen; mithin musste sich mir der Gedanke aufdrängen, dass bei der am Eingang beschriebenen Isolirung aller zwischen + 195° Cels. und 220° Cels. siedenden Antheile des Ausgangsmaterials geringe Mengen Octylalkohols, dessen Siedepunkt bei + 190/92° Cels. liegt, mit in diese höher siedende Fraction gelangt und durch den Oxydationsprocess folglich in Heptylcarbonsäure verwandelt waren. Es fand dieses auch seine Bestätigung, denn die Elementaranalysen dieser bei + 233/236° Cels. siedenden Flüssigkeit ergaben folgendes Resultat:

a) Angewandte Substanz: 0,5755 gr.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$.
1,417 gr Co_2 = 67,15 % C.	66,66 % C.
0,6018 gr H_2o = 11,62 % H.	11,12 % H.

b) Angewandte Substanz: 0,463 gr.

Gefunden:

1,1390 gr Co_2 = 67,09 % C.	66,66 % C.
0,4796 gr H_2o = 11,51 % H.	11,12 % H.

Die ermittelten Zahlen, welche sich denen von einer Octylsäure geforderten sehr nähern, scheinen darauf hinzudeuten, dass ich eine Verbindung vor mir hatte, die mit Wahrscheinlichkeit im Wesentlichen aus Heptylcarbonsäure bestand, die jedoch bereits Spuren eines kohlenstoffreicheren Körpers enthielt. Da mir nach Ausführung obiger Analysen nur eine ganz geringe Menge davon übrig blieb, konnte ich die Bestimmung des spec. Gewichtes nicht vornehmen; auch gelang mir eine Trennung des Gemisches bei der geringen Menge des Materials nicht; ein von mir dargestelltes Zinnsalz dieser Säure schmolz bei + 132 ° Cels., ein Temperaturgrad, der immerhin dem für das reine Salz von Zinke[1]) angegebenen Schmelzpunkt von + 135 ° Cels. ziemlich nahe steht. —

Eine Stütze für die Richtigkeit meiner Annahme fand ich noch darin, dass dieser Körper bei + 10½ ° Cels. fest wurde und bei + 14 ° wieder in den flüssigen Zustand überging; somit unter Berücksichtigung der nicht absoluten Reinheit der Verbindung, der Schluss auf eine Octylsäure gerechtfertigt erscheint, welche nach den Angaben von Zinke[2]) in reinem Zustande bei + 16 ° Cels. schmilzt und bei + 12 ° Cels. erstarrt. Ich füge das Gesagte meiner Arbeit hinzu, da dadurch mit ziemlicher Bestimmtheit der Beweis geliefert sein dürfte, dass sich in den Fuselölen der Rübenmelasse auch Octylalkohol vorfindet, und man denselben nach den von mir gefundenen Daten als einen normalen betrachten darf.

Leider hatte ich das Ausgangsmaterial bereits beseitigt und konnte somit nicht untersuchen, in welcher Menge sich Octylalkohol bei dem unter + 195 ° Cels. übergegangenen Antheile desselben vorfand.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 152. 11.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 152. 11.

Nach Abscheidung dieser Octylverbindung aus dem Oxydationsprodukte stieg der Siedepunkt der Flüssigkeit rasch auf + 253 ° Cels. corrigirt (Thermometer ganz in Dampf und 760,7 Barometerstand), blieb längere Zeit auf diesem Punkte stehen und stieg endlich bis + 255 ° Cels. Bei dieser Temperatur war der Retorteninhalt bis auf ein Geringes übergegangen. Nach wiederholter Rectification erhielt ich ein farbloses, sauer reagirendes liquidum, dessen Geruch sofort an die vorher dargestellten Nonylsäuren erinnerte; sein spec. Gewicht war 0,90621 bei + 25½ ° Cels. gegen Wasser gleicher Temperatur gewogen. Die Säure erstarrte bei + 3 ° Cels. und wurde bei 13 ° Cels. wieder flüssig.

Die Elementaranalyse ergab mir folgende Zahlen:

a) Angewandte Substanz: 0,4153 gr.

Gefunden:		Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$.
1,0380 gr Co_2 =	68,17 % C.	68,35 % C.
0,4305 gr H_2o =	11,52 % H.	11,39 % H.

b) Angewandte Substanz: 0,2736 gr.

Gefunden:		
0,6844 gr Co_2 =	68,22 % C.	do.
0,2827 gr H_2o =	11,44 % H.	do.

welche mit genügender Schärfe den von der Nonylsäure verlangten entsprechen.

In Alkohol und Aether erwies sich diese Säure leicht löslich, dagegen sehr wenig löslich in Wasser.

Fassen wir die, über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des so erhaltenen Körpers gegebenen Daten zusammen, so drängt sich sofort die auffallende Aehnlichkeit mit den bereits beschriebenen Nonylsäuren auf.

VI.

Nonylsäure aus Undecilensäure dargestellt.

Dieser, noch nicht näher untersuchte Körper, von dem nur ein Amid durch Herrn Professor Hoffmann[1]) beschrieben ist, war bei C. F. Kahlbaum in Berlin aus

[1]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft, 15. Jahrg. 984.

Undecilensäure nach dem Verfahren von Kraft[1]) und Becker[2]) dargestellt worden. Ich fand als spec. Gewicht dieser Säure 0,90609 bei + 25½ ° Celsius und lag der Siedepunkt derselben corrigirt bei + 254 ° Cels. (unter 759,2 Barometerstand, Thermometer ganz in Dampf).

Becker[3]) giebt als Siedepunkt + 248/252 ° Celsius uncorrigirt an.

Nach den von mir gemachten Elementar-Analysen fand ich für:

a) Angewandte Substanz; 0,3720 gr.

Gefunden:	Berechnet für $C_9 H_{18} O_2$.
0,3874 gr H_2o = 11,57 % H.	11,39 % H.
0,9303 gr Co_2 = 68,21 % C.	68,35 % C.

b) Angewandte Substanz: 0,236 gr.

Gefunden:	
0,2463 gr H_2o = 11,60 % H.	do.
0,5888 gr Co^2 = 68,04 % C.	do.

Diese Säure erstarrte bei + 3½ ° Cels. und schmolz wiederum bei + 12½ ° Cels. Geruch und Farbe derselben erinnerte ungemein an die Eigenschaften der oben beschriebenen andern Nonylsäuren.

Ehe ich zu der Beschreibung der Salze aller somit dargestellten Nonylsäuren übergehe, sei es mir gestattet, in der Kürze eine Uebersicht über die characteristischen physikalischen Eigenschaften der freien Säuren zu geben.

Die Nonylsäure:

Aus norm. Octylalkohol,	Aus Oelsäure dargestellt,	Aus Methyl-Nonylketon,
siedet b. +253/54C. corr.	+254/56 ° Cels. corrig.	+ 255 ° Cels. corrig.
sp.G. 0,90656 b. +17½ C.	0,90638 bei + 22½ ° C.	0,90630 bei + 21½ ° C.
schmilzt bei + 14 ° Cels.	— bei + 13 ° „	— bei + 11-12 ° „
erstarrt bei + 3-4 ° Cels.	— „ + 3½ ° „	— „ + 4 ° „

---

[1]) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. X. Jahrg. 2034.
[2]) „ „ „ „ „ XI. „ 1412.
[3]) „ „ „ „ „ XI. „ 1412.

Aus Pelarg. roseum,	Aus Fusel-Oel,	Aus Undecilensäure,
siedet b +253/55°C.corr.	+253/255 ° Cels. corr.	+ 254 ° Cels. corr.
sp.G.0,90639 b.+26½°C.	0,90621 bei + 25½ ° C.	0,90609 bei + 25½ ° C.
schmilzt bei + 12 ° Cels.	— + 13 ° Cels.	— + 12½ ° Cels.
erstarrt bei + 3 ° „	— + 3 ° „	— + 3 ° Cels.

Die im Vorstehenden erwähnten Nonylsäuren sind sämmtlich in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, besitzen dagegen ein geringes Löslichkeitsvermögen in Wasser. Alle bilden ferner schwach riechende, nach einigem Stehen gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeiten, welche saure Reaction besitzen.

VII.

Darstellung der Baryumsalze der Nonylsäuren.

Ich habe dabei für sämmtliche Säuren die gleiche Methode angewendet. Die in absolutem Alkohol gelösten Nonylsäuren sättigte ich mit einer Lösung von Baryumhydroxyd in Wasser. Es scheidet sich dabei sofort ein weisser, vorläufig amorph erscheinender Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Ich constatirte dabei, dass durch das Waschwasser nur ganz geringe Mengen der Salze gelöst wurden, welche sich nach wochenlangem Stehen aus demselben wieder abschieden und zwar in Form kleiner glänzender Blättchen.

Die ausgewaschenen Salze der Säuren

(1. aus Octylalkohol dargestellt,
2. „ Oelsäure und
3. „ Methyl-Nonyl-Keton durch Oxydation erhalten)

löste ich zur Hälfte in siedendem Wasser und zur andern Hälfte in kochendem, absoluten Alkohol. In beiden Fällen bemerkte ich die schwere Löslichkeit derselben. Nach dem Erkalten über Schwefelsäure schieden sich bald in beiden Lösungen kleine, schön glänzende Blättchen ab, welche in der Flüssigkeit schwammen und sich namentlich an den Wänden des Gefässes festsetzten. Dieselben wurden auf einem Filter von der Mutterlauge getrennt.

Die Salze der anderen Nonylsäuren
(4. aus Pelargoneum roseum isolirt,
5. „ Fuselöl gewonnen und
6. „ Undecilensäure dargestellt)

wurden nur in kochendem Wasser gelöst, und bemerkte ich dabei dieselben Eigenschaften wie bei den erstgenannten Verbindungen.

Stellt man eine sehr verdünnte Lösung der Baryumsalze in Wasser dar, so scheiden sich dieselben nach längerem Stehen als strahlenförmige, conzentrisch gruppirte Crystalle ab. Sämmtliche Baryumsalze fühlen sich nach dem Trocknen bei 100° Cels. fettig an und verlieren bei dieser Temperatur nicht mehr an Gewicht. Ich schloss daraus bereits auf die Abwesenheit von Crystallwasser, und wurde diese Annahme noch durch die Analysen der Salze bestätigt, welche ich jetzt hier folgen lasse:

No. 1 ergab für
Angewandte Substanz 0,275 gr.
Gefunden: Berechnet für $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$
0,142 gr $BaSo_4$ = 30,37 % Ba 30,38 % Ba

No. 2 Angewandte Substanz 0,3155 gr.
Gefunden:
0,1625 gr $BaSo_4$ = 30,29 % Ba do.

No. 3 Angewandte Substanz 0,2955 gr
Gefunden:
0,1516 gr $BaSo_4$ = 30,17 % Ba do.

No. 4 Angewandte Substanz 0,3015 gr
Gefunden:
0,1560 gr $BaSo_4$ = 30,44 % Ba do.

No. 5 Angewandte Substanz 0,263 gr
Gefunden:
0,13535 gr $BaSo_4$ = 30,26 % Ba do.

No. 6 Angewandte Substanz 0,2153 gr
Gefunden:
0,1115 gr $BaSo_4$ = 30,45 % Ba do.

Ich bestimmte ferner die Löslichkeit dieser Salze in Wasser in folgender Weise.

In sechs Reagenzgläser wurde von jedem Salz ein gewogenes Quantum (von 0,312—0,385 gr variirend) gefüllt und alsdann 10 cbcm destillirtes Wasser von 15° Cels. zugesetzt. In jedem Glas befand sich ein Glasstab, mit dem ich die Wände des Gefässes ab und zu rieb und überliess ich diese so präparirten Reagenzgläser 24 Stunden einer Temperatur von + 15° Cels., um auf diese Weise eine gesättigte Lösung zu erhalten. Nach diesem Zeitraum filtrirte ich die Flüssigkeiten durch ein trockenes Filter in vorher gewogene Porzellan-Tiegelchen, constatirte das Gewicht der hineingeflossenen Lösung und liess dann das Wasser bei 60/75° Cels. (um das Kochen und Spritzen zu hindern) im Trockenschrank verdunsten. Es blieb in den Tiegeln ein geringes Quantum des Baryumsalzes zurück, welches bei 100° Cels. getrocknet wurde, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Wiederum gewogen gab mir dieser Rückstand, verglichen mit der zur Lösung erforderlich gewesenen Menge Wassers, und auf 1000 Theile berechnet, die Löslichkeit des Baryumsalzes an.

No. 1. In 9,520 Wasser hatten sich gelöst:
0,0205 gr nonylsauren Baryts = 2,15 Theile auf 1000 Wasser.

No. 2. In 9,5145 Wasser hatten sich gelöst:
0,0203 gr nonylsauren Baryts = 2,13 Theile auf 1000 Wasser.

No. 3. In 9,526 Wasser hatten sich gelöst:
0,0194 gr nonylsauren Baryts = 2,04 Theile auf 1000 Wasser.

No. 4. In 9,531 Wasser hatten sich gelöst:
0,0199 gr nonylsauren Baryts = 2,09 Theile auf 1000 Wasser.

No. 5. In 9,516 Wasser hatten sich gelöst:
0,0202 gr nonylsauren Baryts = 2,12 Theile auf 1000 Wasser.

No. 6. In 9,515 Wasser hatten sich gelöst:
0,0206 gr nonylsauren Baryts = 2,17 Theile auf 1000 Wasser.

Diese sich unter einander sehr nahe stehenden Zahlen lassen die Identität der Salze zur ziemlichen Gewissheit werden.

VIII.

Darstellung des Kupfersalzes der Nonylsäuren.

Zur Darstellung dieser Salze ging ich von den Ammoniumsalzen der Nonylsäuren aus, welche ich durch Neutralisation der in Alkohol gelösten Säure mit Ammoniak erhielt. Man muss hierbei darauf achten, die Lösungen nicht zu concentrirt zu nehmen, da sich sonst leicht das Ammoniumsalz abscheidet. Zur Lösung dieser Ammoniumsalze setzte ich eine gesättigte alkoholische Auflösung von essigsaurem Kupfer. Es scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols ein blau-grüner Niederschlag ab, den ich mit Wasser aufnahm, auswusch und auf einem Filtrum sammelte. Nach zweimaligem Lösen in Alkohol, Filtriren und langsamen Verdunsten desselben, scheiden sich kleine dunkelgrüne Tropfen des nonylsauren Kupfers aus, welche nach dem Trocknen eine mehr körnige Beschaffenheit annehmen, jedoch eine bestimmte Crystallform nicht erkennen lassen.

Bei 100° Cels. getrocknet, verloren diese Salze nicht an Gewicht. Die Analysen derselben lieferten folgende Zahlen:

No. 1. ergab für

Angewandte Substanz 0,324 gr

Gefunden: Berechnet für $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$

0,06725 gr CuO = 16,57 % Cu 16,75 % Cu

No. 2. Angewandte Substanz 0,335 gr.

Gefunden:

0,0698 gr CuO = 16,63 % Cu do.

No. 3. Angewandte Substanz 0,2725 gr

Gefunden:

0,0573 gr CuO = 16,77 % Cu do.

No. 4. Angewandte Substanz 0,2615 gr

Gefunden:

0,05475 gr CuO = 16,70 % Cu do.

No. 5. Angewandte Substanz 0,2562 gr

Gefunden:

0,0535 gr CuO = 16,67 % Cu do.

No. 6. Angewandte Substanz 0,3160 gr

Gefunden:

0,0665 gr CuO = 16,80 % Cu do.

Somit dürfte auch für diese Verbindungen die Annahme gerechtfertigt sein, dass solche kein Crystallwasser enthalten.

Ferner bestimmte ich die Schmelzpunkte der einzelnen Kupfersalze und fand für

No. 1 + 260° Cels. als Schmelzpunkt.
„ 2 + 259 „ „
„ 3 + 258 „ „
„ 4 + 260 „ „
„ 5 + 259/60„ „
„ 6 + 258 „ „

Sämmtliche gehen bei den angegebenen Temperaturen in eine schöne klare grüne Flüssigkeit über, die beim Abkühlen erstarrt, aber (soweit ich dieselben beobachtet habe) die warzenförmige Form des Salzes nicht wieder annimmt. Es findet dabei eine Zersetzung statt, da die erkalteten geschmolzenen Massen deutlich den Geruch nach Nonylsäure haben.

Die Harmonie in den Eigenschaften der Kupfersalze ist auch hier nicht zu leugnen. Alle sind leicht in Aether, leicht in Alkohol löslich. Alle zeigen gleiches Aeussere und ihre Schmelzpunkte stimmen sehr annähernd überein.

IX.

Darstellung der Zinksalze der Nonylsäuren.

Die Darstellung dieser Salze geschah in der Weise, dass ich eine alkoholische oder auch wässrige Lösung von Chlorzink, mit den in Alkohol gelösten Ammoniumsalzen der Nonylsäuren fällte. Es entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der nach einigem Stehen auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol, in dem sich die Salze schwer lösen, ausgewaschen wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhielt ich dieselben vollständig rein, in glänzenden weissen Blättchen, ähnlich dem Baryumsalz.

In siedendem Alkohol sind diese Salze indessen bedeutend weniger löslich als die Kupfersalze.

Bei 100° Cels. getrocknet verloren dieselben nicht an Gewicht und erhielt ich bei deren Analyse folgende Zahlen:

No. 1. Angewandte Substanz 0,241 gr
Gefunden: Berechnet für $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$
0,05075 gr ZnO = 16,89 % Zn 17,19 % Zn

No. 2. Angewandte Substanz 0,3215 gr
Gefunden:
0,0685 gr ZnO = 17,11 % Zn do.

No. 3. Angewandte Substanz 0,2710 gr
Gefunden:
0,0577 gr ZnO = 17,10 % Zn do.

No. 4. Angewandte Substanz 0,3100 gr
Gefunden:
0,0656 gr ZnO = 16,98 % Zn do.

No. 5. Angewandte Substanz 0,2170 gr
Gefunden:
0,0461 gr ZnO = 17,05 % Zn do.

No. 6. Angewandte Substanz 0,2055 gr
Gefunden:
0,0441 gr ZnO = 17,23 % Zn do.

Ferner bestimmte ich die Schmelzpunkte dieser Salze, und fand, dass

No. 1. bei + 130° Cels. schmolz,
„ 2. „ + 128/9 „ „
„ 3. „ + 130/1 „ „
„ 4. „ + 131/2 „ „
„ 5. „ + 133 „ „ und
„ 6. „ + 131 „ „

Nach dem Erkalten erstarrte die geschmolzene Masse dieser Verbindungen rasch mit crystallinischem Gefüge.

Sieht man ab von kleinen durch die Versuchsbedingungen erklärlichen Abweichungen, so ist wohl nicht zu verkennen, dass diese Salze alle einen hohen Grad der Aehnlichkeit besitzen. Um dasselbe noch übersichtlicher zu machen, sei es mir gestattet, in einer kurzen Tabelle die oben gefundenen Daten zusammen zu stellen.

A. Barytsalze.

Es lösen sich in 1000 Theilen Wasser

der	Säure	No.	1	bei	+ 15°	Cels. =	2,17 Theile
„	„	„	2		+ „	=	2,12 „
„	„	„	3		+ „	=	2,04 „
„	„	„	4		+ „	=	2,13 „
„	„	„	5		+ „	=	2,09 „
„	„	„	6		+ „	=	2,15 „

Weisse glänzende Blättchen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem Wasser und Alkohol. Kein Crystallwasser enthaltend.

B. Kupfersalze.

Der	Säure	No.	1	hat einen Schmelzpunkt von	+ 260°	Cels.
„	„	„	2	„ „	+ 259	„
„	„	„	3	„ „	+ 258	„
„	„	„	4	„ „	+ 260	„
„	„	„	5	„ „	+ 259/60	„
„	„	„	6	„ „	+ 258	„

Blau-grüne Warzen; leicht in Aether und Alkohol löslich. Kein Crystallwasser.

C. Zinksalze.

Der	Säure	No.	1	hat einen Schmelzpunkt von	+ 130°	Cels.
„	„	„	2	„ „	+ 128/9	„
„	„	„	3	„ „	+ 130/1	„
„	„	„	4	„ „	+ 131/2	„
„	„	„	5	„ „	+ 133	„
„	„	„	6	„ „	+ 131	„

Weisse glänzende Blättchen; schwerer in Alkohol löslich. Nach dem Schmelzen crystallinisch erstarrend, kein Crystallwasser enthaltend.

X.

Darstellung des Aethyläther der Nonylsäuren.

Ich benutzte dabei die von Franchimont und Zinke[1]) angegebene Methode. 1 Volum der Nonylsäuren mischte ich

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 164. 338.

zu diesem Zweck mit dem gleichen Vol. Aethylalkohols und fügte dem Ganzen noch $^1/_2$ Vol. conc. Schwefelsäure hinzu. Nachdem ich dieses Gemisch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt hatte, schieden sich die gebildeten Aether nach oben ab und zugleich machte sich ein sehr angenehmer, fruchtähnlicher Geruch bemerklich. Durch Waschen mit wenig Wasser im Scheidetrichter entfernte ich die noch vorhandene Schwefelsäure und trocknete alsdann die so erhaltenen Aether über Chlorcalcium, um schliesslich zur fractionirten Destillation derselben zu schreiten. Diese wurde bei allen mit dem selben Thermometer vorgenommen, und isolirte ich nach häufigem Fractioniren bei folgenden Temperaturgraden ein constant siedendes liquidum: für

Aethyläther No. 1 (759,2 mm Barom.-Stand, Thermom. ganz in Dampf) bei +226/7° C. corr.
„ „ 2 (760,1 „ „ „ „ +226 „ „
„ „ 3 (758,3 „ „ „ „ +228 „ „
„ „ 4 (759,7 „ „ „ „ +229 „ „
„ „ 5 (759,6 „ „ „ „ +227/8„ „
„ „ 6 (760,4 „ „ „ „ +228/9„ „

Diese Aether sind ungefärbt, leichtflüssig und haben einen sehr angenehmen Fruchtgeruch.

Das spec. Gewicht derselben bestimmte ich mittelst des Pyknometers gegen destillirtes Wasser, und erlangte ich dabei folgende Resultate:

für No. 1 0,86307 bei + $21^1/_2$ % Cels.
„ „ 2 0,86231 „ + 23 „ „
„ „ 3 0,86503 „ + 20 „ „
„ „ 4 0,86402 „ + 24 „ „
„ „ 5 0,86376 „ + $20^1/_2$ „ „
„ „ 6 0,86209 „ + 23 „ „

Die Elementaranalysen wurden in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd ausgeführt, deren Resultate ich hier folgen lasse:

Aethyläther der Säure Nr. 1.

Angewandte Substanz 0,270 gr.

Gefunden:		Berechnet für $C_9 H_{17} O_2 (C_2 H_5)$,
0,2915 gr $H_2 O$	= 12,0 % H.	11,82 % H.
0,6995 „ CO_2	= 70,66 „ C.	70,96 „ C.

Aethyläther der Säure Nr. 2.

a) Angewandte Substanz 0,2165 gr.

Gefunden:		Berechnet für $C_9 H_{17} O_2 (C_2 H_5)$.
0,2320 gr $H_2 O$	11,86 % H.	11,82 % H.
0,5620 „ CO_2	70,81 „ C.	70,96 „ C.

b) Angewandte Substanz 0,1850 gr.

0,2015 gr $H_2 O$	= 12,10 % H.	do.
0,4810 „ CO_2	= 70,92 „ C.	do.

Aethyläther der Säure Nr. 3.

Angewandte Substanz 0,16525 gr.

Gefunden:

0,1785 gr $H_2 O$	= 12,00 % H.	do.
0,4275 „ CO_2	= 70,60 „ C.	do.

Aethyläther der Säure Nr. 4.

a) Angewandte Substanz 0,2435 gr.

Gefunden:

0,2582 gr $H_2 O$	= 11,80 % H.	do.
0,6320 „ CO_2	= 70,80 „ C.	do.

b) Angewandte Substanz 0,2375 gr.

Gefunden:

0,2570 gr $H_2 O$	= 12,02 % H.	do.
0,6150 „ CO_2	= 70,60 „ C.	do.

Aethyläther der Säure Nr. 5.

Angewandte Substanz 0,2005 gr.

Gefunden:

0,2175 gr $H_2 O$	= 12,05 % H.	do.
0,5190 „ CO_2	= 70,59 „ C.	do.

Aethyläther der Säure Nr. 6.

a) Angewandte Substanz 0,210 gr.

Gefunden:

0,2270 gr $H_2 O$	= 12,01 % H.	do.
0,5450 „ CO_2	= 70,78 „ C.	do.

b) Angewandte Substanz 0,1905 gr.

Gefunden:

0,2060 gr $H_2 O$	= 11,99 % H.	do.
0,4960 „ CO_2	= 71,01 „ C.	do.

Es sei dabei bemerkt, dass die Verbrennung dieser Aether eine grosse Aufmerksamkeit erfordert; man muss dieselben ganz allmählig zum Verflüchtigen bringen und darf die Temperatur nicht über ein gewisses Maass steigen; es tritt sonst eine sehr heftige und rasche Verbrennung ein, welche das Resultat ungenau werden lässt.

Nach den für die Aethyläther gewonnenen Daten tritt auch hier in den spec. Gewichten und den Siedepunkten ihre Aehnlichkeit unter einander sehr deutlich zu Tage; es bestätigen mithin diese Resultate die bei den andern Nonylsäureverbindungen gleichfalls in die Augen springende nahe Verwandschaft.

XI.

Amide der Nonylsäuren.

Ich schlug bei deren Darstellung einen Weg ein, welcher von Professor Hofmann in Berlin benutzt wurde[1]).

Zu diesem Ende stellte ich die trocknen Ammoniumsalze der Nonylsäure dar, und zwar durch Neutralisiren der in Alkohol gelösten Säuren mit Ammoniak und langsamen Verdunsten der Lösung über H_2SO_4. Die Salze scheiden sich alsdann als weisse kugliche Warzen an den Wänden des Gefässes ab. Man darf dieselben indessen nur mit grosser Vorsicht erhitzen, da sie sämmtlich schon zwischen + 30/40 ° Cels. Ammoniak abgeben. Ich trocknete solche über H_2SO_4, indem ich mit einem Glasstabe die Masse zerkleinerte und die Verdunstung des Alkohols und Wassers dadurch beschleunigte. Diese Ammoniumsalze wurden während 6—7 Stunden in starkwandigen Glasrohren einer Temperatur von + 230 ° Cels. ausgesetzt. Nach dieser Zeit fand sich beim Erkalten in den Rohren ein etwas dunkel gefärbtes Gemenge, aus noch nicht umgesetzten Ammoniumsalzen und dem reichlich gebildeten Amid bestehend. Erstere wurden durch Waschen mit kaltem Wasser sehr leicht entfernt und alsdann der Rückstand in kochendes Wasser gebracht, aus dem sich

---

[1]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft. XV. 979.

die darin leicht löslichen Amide nach dem Erkalten in schönen glänzenden Blättchen abschieden.

Nach zweimaligem Umcrystallisiren aus heissem Wasser und Trocknen konnte ich die Amide für rein ansehen, ich ging daher zur Schmelzpunktsbestimmung derselben über.

A. W. Hofmann giebt als Schmelzpunkt des Amids, welches von der aus Undicilensäure gewonnenen Nonylsäure dargestellt war[1]) + 99 ° Cels. an.

Ich fand für das Amid der von mir aus Fuselöl gewonnenen Nonylsäure gleichfalls einen Schmelzpunkt, welcher dem seinen sehr nahe steht, nämlich + 99—100 ° Cels. Ich muss indessen bei Controllbestimmungen desselben, welche Herr Professor E. Schmidt die Güte hatte vorzunehmen, bemerken, dass der von mir benutzte Thermometer nicht richtig zeigte. (Ich hatte diese Arbeit im August 1882 abbrechen müssen und konnte dieselbe erst im Januar ds. Js. wieder aufnehmen; in dieser Zeit war der Thermometer verschiedentlich für hohe Temperaturen benutzt und dadurch ungenau geworden; er zeigte 3 ° zu hoch). Es würde sich dadurch der von mir gefundene Schmelzpunkt auf + 96—97 ° Cels. stellen. Ich crystallisirte sämmtliche Amide, mit Ausnahme von Nr. 5, des Produktes des Melassefuselöls, von dem kein Material mehr vorhanden war, nochmals aus heissem Wasser um und erhielt nun, nachdem dieselben bei 70—80 ° Cels. getrocknet waren, mit einem andern genau controllirten Normal-Thermometer folgende Zahlen:

Amid Nr. 1 hatte einen Schmelzpunkt von + 96/97 ° Cels.
„ „ 2 „ „ „ „ + 97 ° „
„ „ 3 „ „ „ „ + 96 ° „
„ „ 4 „ „ „ „ + 96/97 ° „
„ „ 5 „ „ „ „ + 99/100 ° „

(das mit dem 3 ° Cels. zu hoch zeigenden Thermometer gewonnene Resultat.)

Amid Nr. 6 hatte einen Schmelzpunkt von + 96½ ° Cels.

[1]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft. XV. 984.

Wie ersichtlich zeigt sich in diesen Schmelzpunkten eine Harmonie, welche kaum einen Zweifel über die gleiche Natur der Amide zulässt. Die Differenz im Schmelzpunkt des Amids Nr. 5 fällt nicht so schwer ins Gewicht, wenn man bedenkt, dass die andern Verbindungen der hier als Ausgangsmaterial dienenden Nonylsäure, eine vollkommene Harmonie mit denen der übrigen Säuren zeigen. Ich dürfte daher diese Abweichung wohl durch die Ungenauigkeit meines Thermometers erklären und hierdurch kein Argument gegen die Schlussfolgerungen meiner Arbeit gegeben sein.

Zum Schluss lasse ich noch die Resultate der Analyse dieser sechs Amide folgen, bei denen ich mich auf Bestimmung des Stickstoffs beschränkte, da mein Material für weitere Analysen zu gering war. Diese Bestimmung wurde nach der Methode von Will und Varrentrapp vorgenommen.

Amid Nr. 1.

Angewandte Substanz 0,170 gr.

Gefunden:	Berechnet für $C_9 H_{17} O(NH_2)$.
0,2390 gr Platinsalmiak = 8,81 % N.	8,92 % N.

Amid Nr. 2.

Angewandte Substanz 0,165 gr.

Gefunden:	
0,2365 gr Platinsalmiak = 9,00 % N.	do.

Amid Nr. 3.

Angewandte Substanz 0,191 gr.

Gefunden:	
0,1199 gr Platin = 8,90 % N.	do.

Amid Nr. 4.

Angewandte Substanz 0,1655 gr.

Gefunden:	
0,1069 gr Platin = 9,16 % N.	do.

Amid Nr. 5.

Angewandte Substanz 0,210 gr.

Gefunden:	
0,3015 gr Platinsalmiak = 9,00 % N.	do.

Amid Nr. 6.

Angewandte Substanz 0,1950 gr.

Gefunden:	Berechnet für $C_9 H_{17} O(NH_2)$.
0,2725 gr Platinsalmiak = 8,76 % N.	8,92 % N.

Hiermit schliesse ich vorläufig meine Untersuchungen auf diesem Gebiet. Es sei mir gestattet, die von mir gefundenen Resultate in einer Tabelle zu ordnen, damit aus derselben mit Leichtigkeit eine Uebersicht über die gewonnenen Daten erlangt werden könne.

Der Schluss, welchen mir diese Resultate zu ziehen erlauben, ergiebt sich in einer Hinsicht von selbst. Denn, dass die von mir dargestellten Nonylsäuren als solche gleiche Siedepunkte und gleiches spec. Gewicht haben, dass ihre Salze im Aeussern, im Schmelzpunkt und durch das Fehlen von Crystallwasser bemerkenswerthe Aehnlichkeit zeigen, dass die Aethyl-Aether dieser Säuren im Siedepunkt und spec. Gewicht harmoniren, dass endlich ihre Amide bei sehr nahe an einander liegenden Temperaturgraden schmelzen —. lässt mich mit ziemlicher Berechtigung behaupten:

„dass diese von mir dargestellten und beschriebenen Nonylsäuren, wenn auch verschiedenen Ursprungs, dennoch identisch sind.“

Den erlangten Resultaten würde indessen noch ein besonderes Gewicht zufallen, wenn ich auf Grund derselben einen Nachweis über die Constitution dieser Körper führen könnte, und glaube ich das Material zum Präzisiren dieser immerhin interessanten Frage aus meiner Arbeit, soweit die Natur meiner Untersuchungen solches überhaupt zulässt, schöpfen zu dürfen. —

Wenn nämlich die chemische Constitution des normalen Octylalkohols sicher verbürgt ist, so ist auch die aus demselben gewonnene Nonylsäure (bei mir Nr. 1) mit derselben Sicherheit als eine normale zu betrachten. Wenn ferner

Abstammung der Nonylsäuren.	Siedepunkt der Nonylsäuren.	Spec. Gewicht der Nonylsäuren.	Erstarrungspunkt der Nonylsäuren.	Schmelzpunkt der Nonylsäuren.	Salze der Nonylsäuren. Ba: Alle weisse Blättchen ohne Crystallwasser. Löslichk. in 1000 Th. H_2O	Zn: Alle weisse Blättchen ohne Crystallwasser. Schmelzpunkt.	Cu: Alle blaugrüne Warzen ohne Crystallwasser. Schmelzpunkt.	Aethyl-Aether der Nonylsäuren. Siedepunkt.	Aethyl-Aether der Nonylsäuren. spec. Gewicht.	Amide der Nonylsäuren. Schmelzpunkt.
Aus normalem Octylalkohol	+253/4°C.	0,90656	+3=4°C.	+ 14° C.	$2_{,17}$ Theile	+ 130° C.	+ 260° C.	+226/7°C.	0,86307	+96/7° C.
Aus Oelsäure	+254/6 „	0,90638	+ 3½ „	+ 13 „	2_{12} „	+128/9 „	+259 „	+226 „	0,86231	+97 „
Aus Methyl-Nonyl-Keton	+255 „	0,90630	+ 4 „	+11-12„	$2_{,04}$ „	+130/1 „	+258 „	+228 „	0,86503	+96 „
Aus Pelargoneum roseum	+253/5 „	0,90639	+ 3 „	+ 12 „	2_{13} „	+131/2 „	+260 „	+229 „	0,86402	+96/7 „
Aus Fusel-Oel	+253/5 „	0,90621	+ 3 „	+ 13 „	$2_{,09}$ „	+133 „	+259/60„	+227/8 „	0,86376	+99/100„
Aus Undecilensäure	+254 „	0,90609	+ 3½ „	+12½ „	2_{15} „	+131 „	+258 „	+228/9 „	0,86209	+96½ „

die von Jourdan[1]) beschriebene Heptylessigsäure $\begin{matrix} C_7 & H_5 \\ C_2 & H \end{matrix} O_2$ der, als Derivat des bestimmt als Normal erkannten Oenanthols ohne Zweifel auch die normale Constitution zukommt, in ihrem Siedepunkt, sowie in dem Schmelzpunkt ihrer Salze der soeben genannten Säure sehr nahe, man darf sagen, ganz gleich steht, so ist dadurch eine Grundlage zu weiteren Schlüssen gewonnen. Denn vergleichen wir die Eigenschaften dieser beiden Säuren und ihrer Derivate mit denen der von mir studirten Nonylverbindungen, so stellt sich heraus, dass solche zusammenfallen. Ich darf daher wohl noch den Schluss ziehen, dass die Nonylsäuren:

aus Methyl-Nonyl-Keton durch Oxydation gewonnen,
„ Pelargoneum Roseum abgeschieden,
„ Undecilensäure erhalten,
„ Melassefuselöl als Nonylalkohol isolirt und durch Oxydation in Nonylsäure verwandelt,
„ Oelsäure durch Oxydation mittelst Salpetersäure gewonnen,

normale sind, der Formel:

CH_3
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
COOH

entsprechen und mit der aus dem Octylalkohol gewonnenen normalen Nonylsäure identisch sind. —

---

[1]) Annalen der Chemie. 200. 107.

Diese Untersuchungen wurden im Wintersemester 1881/82, im Sommersemester 1882 und im Wintersemester 1882/83 in dem chem. Laboratorio der Universität Halle a. S. ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Schmidt zu Halle a. S., für freundlichen Rath und Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit, meinen besten Dank abzustatten.